

48

CF017136

US/ah

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 3 月 1 5 日
Date of Application:

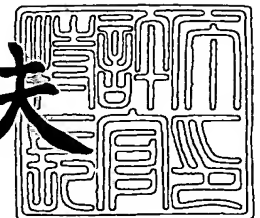
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 0 7 3 1 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 0 7 3 1 1 2]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 9 6 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 4613023

【提出日】 平成14年 3月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 D01F 1/00

【発明の名称】 シリコン酸化物ナノ構造体及びその製造方法

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 福谷 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 田 透

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

 【識別番号】 100069017

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

 【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 015417

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン酸化物ナノ構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン酸化物領域を有するシリコン酸化物構造体であって、該細孔の平均孔径が 10 nm 以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が 15 nm 以下であることを特徴とするシリコン酸化物構造体。

【請求項 2】 柱状形状の細孔とシリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域を有する膜状の構造体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 10 nm 以下で、平均間隔が 15 nm 以下であり、かつ前記細孔が前記シリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域で隔てられていることを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体。

【請求項 3】 前記細孔の平均孔径が 1～9 nm であり、かつ細孔の平均間隔が 3～10 nm である請求項 2 に記載のシリコン酸化物ナノ構造体。

【請求項 4】 前記シリコン酸化物領域が酸素を除くすべての元素の総量に対してシリコンを 80 atomic % 以上含有する請求項 2 に記載のシリコン酸化物ナノ構造体。

【請求項 5】 前記シリコン酸化物領域がシリコン酸化物とアルミニウム酸化物を含有する請求項 2 または 4 に記載のシリコン酸化物ナノ構造体。

【請求項 6】 アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン酸化物領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を用意する工程、該アルミニウムシリコン混合膜から該アルミニウムを含む柱状構造体を除去する除去工程、該除去工程後に該アルミニウムシリコン混合膜を酸化する工程を有するシリコン構造体の製造方法。

【請求項 7】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で

含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を有するシリコンナノ構造体を形成する工程及び(d) 該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化する工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 8】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を有するシリコンナノ構造体を形成する工程、(d) 該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化する工程及び(e) 該細孔の孔径を広げる工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 9】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を有するシリコンナノ構造体を形成する工程、(e') 該シリコンナノ構造体の細孔の孔径を広げる工程及び(d) 該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化する工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 10】 前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングである請求項 8 または 9 に記載のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 11】 前記酸化する工程が熱酸化である請求項 7 乃至 9 のいずれかの項に記載のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 12】 前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法である請求項 7 乃至 9 のいずれかの項に記載のシリコンナノ構造体の製造方法

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、シリコン酸化物ナノ構造体及びその製造方法に関し、特に平均孔径が10nm以下で、平均間隔が15nm以下の微細な細孔がシリコン酸化物により互いに分離されており、該細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に形成されているシリコン酸化物ナノ構造体及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さなサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電氣的、光学的、化学的特性を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数十nmより微細なサイズ（幅や厚さ）をもつ構造を有する材料（以降、「ナノ構造体」）への関心が高まっている。

【0003】

こうしたナノ構造体の作製方法としては、例えば、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン形成技術をはじめとする半導体加工技術によって直接的にナノ構造体を作製する方法が挙げられる。

【0004】

しかし、この半導体加工技術による直接的なナノ構造体の製造は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれている。

【0005】

そこで、このような半導体加工技術によるナノ構造体の作製方法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち自己規則的に形成される構造をベースに、新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上回る微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われはじめている。



【0006】

このような自己規則的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を制御よく大面積に形成できる陽極酸化が挙げられる。たとえば、アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている。

【0007】

まず、アルミニウムの陽極酸化は、アルミニウム板あるいは基板上に形成されたアルミニウム膜を酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化被膜（陽極酸化アルミナ）が形成される。（たとえば R. C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson “Nature” Vol. 337, P147 (1989) 等参照）。この多孔質酸化被膜の特徴は、直径が数 nm～数百 nm の極めて微細な円柱状細孔（ナノホール）が、数十 nm～数百 nm の間隔（セルサイズ）で平行に配列するという特異的な幾何学的構造を有することにある。この円柱状の細孔は、細孔間隔が数十 nm 以上の場合では、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも比較的優れている。この細孔の径及び間隔は、陽極酸化の際の酸の種類、電圧を調整することによりある程度の制御が可能である。具体的には電圧を低下させると細孔の間隔を低減できる。また、陽極酸化被膜の厚さ及び細孔の深さは、陽極酸化の時間を制御することにより、ある程度の制御が可能である。

【0008】

また、この陽極酸化アルミナの特異的な幾何学構造、あるいは色彩・耐久性に着目した、さまざまな応用が試みられている。益田による解説が詳しいが、以下、応用例を列記する。たとえば、皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、磁気記録媒体、EL 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサをはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには、量子細線、MIM 素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている（益田 “固体物理” 31, 493 (1996)）。

【0009】



また、このような陽極酸化アルミナの他に、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法として、シリコンの陽極化成がある。このシリコンの陽極化成は結晶シリコンあるいは多結晶シリコンをHF（フッ化水素酸）をベースとした水溶液中で陽極化成を行うと多孔質シリコンが形成される（例えば、D. R. Turner: “J. Electrochem. Soc.” 105、402（1985）等参照）。この多孔質シリコンは表面あるいは内部に1～数10nm程度の微小細孔が無数に存在している。この微小細孔はマクロに見た場合、ほぼ膜面に対して垂直な構造となっているが、その形状や密度は陽極化成の条件によって大きく変化する。

【0010】

このような観点から自己規則的手法、特にアルミニウムの陽極酸化やシリコンの陽極化成の手法は、ナノ構造体を容易に、また大面積のナノ構造体を作製することが可能であることから望ましい。特に、陽極酸化アルミナあるいは陽極化成シリコン（多孔質シリコン）中の微小細孔を、基板に垂直に、かつ、非常に高密度に作製した構造は、量子効果を利用したデバイスへの応用、あるいは超高密度記録媒体を作製する為には重要である。

【0011】

一方、このような、陽極酸化アルミニウムや多孔質シリコンのように基板に対して垂直方向にナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法ではないが、基板に対して平行にナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法としてメソポーラスシリカの合成がある。例えば、基板上に径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を作成する方法としては、“Chemical Communications”の1996巻1149ページに記載されているようなスピコートによる方法、“Nature”第389巻364ページに記載されているようなディップコートによる方法、“Nature”第379巻703ページに記載されているような固体表面に膜を析出させる方法等がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

ところで本発明者らは、このようなナノ構造体のデバイスへの応用形態の検討の過程において、ナノ構造体として、10 nm以下のサイズのナノホールを高密度に膜面に対して垂直に形成することが可能であれば、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができるとの認識を持つに至った。即ち、例えば、直径が10 nm以下のナノホールを間隔15 nm以下で形成し、その中に金属や半導体などの電気伝導材料を形成することで単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應できる。さらに、磁性体金属を充填することで、超高密度記録媒体としても應用できる。

【0013】

また、特にナノ構造体を構成する材料がシリコン酸化物を主成分とする材料であれば、ナノホール内に充填した材料が電氣的に絶縁性され、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができるとの認識を持つに至った。

【0014】

しかしながら、アルミニウムの陽極酸化では、細孔の間隔を10 nm以下にするために、陽極酸化電圧を低下させると、図11のようにお互いの細孔51、52が陽極酸化アルミナ53で形成される壁で隔たれなくなり、すべての細孔を独立化させることができない。

【0015】

また、シリコンの陽極化成では、マクロ的に見た場合、細孔は膜面に対して垂直に形成されているが、より詳細に観察すると図12のようにランダムもしくは樹状に孔を伸ばした構造となっているため、細孔61の形状が一定でなくなり、単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應する際に不都合が生じてしまう。(M. I. J. Beale、N. G. Chew、M. J. Uren、A. G. Cullis、J. D. Benjamin: Appl. Phys. Lett. 46、86 (1985) 参照)。

【0016】

さらにメソポーラスシリカでは、細孔の形成は基板面あるいは膜面に対して平行であるため、電極の形成が困難であり、単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應する際に不都合が生じてしまう。

【0017】

このような技術的背景により、本発明者らは種々検討を重ねた結果、細孔の平均孔径が10 nm以下であり、かつ細孔の平均間隔が15 nm以下であり、該細孔が柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、かつ該細孔を隔てる壁材料が電氣的に絶縁性の高いシリコン酸化物であるナノ構造体を形成できる方法を見出し、本発明に至った。

【0018】

即ち本発明の目的は、各種デバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコン酸化物ナノ構造体を提供することである。

また、本発明は新規な構成を有するデバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法を提供することを他の目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の第一の発明は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン酸化物領域を有するシリコン酸化物構造体であって、該細孔の平均孔径が10 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が15 nm以下であることを特徴とするシリコン酸化物構造体である。

本発明の第二の発明は、柱状形状の細孔とシリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域を有する膜状の構造体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が10 nm以下で、平均間隔が15 nm以下であり、かつ前記細孔が前記シリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域で隔てられていることを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体である。

【0020】

また、前記細孔の平均孔径が1～9 nmであり、かつ前記細孔の平均間隔が3～10 nmであることが望ましい。

【0021】

このように細孔の平均孔径が10 nm以下、好ましくは1～9 nmであり、かつ、平均間隔が15 nm以下、好ましくは3～10 nmであることにより、量子

効果が室温等でも十分に観測可能になり、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができる。また、ナノ構造体を構成する材料がシリコン酸化物とすることで、細孔内に電気伝導材料あるいは半導体材料を充填した場合、お互いが電氣的に絶縁され、トンネル電流の観測やクーロンプロケード、バンドギャップの拡大、エネルギー準位の離散化などの量子効果が期待でき、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができる。

【0022】

さらに、ナノ構造体を構成する材料がシリコン酸化物（空孔率が高いシリコン酸化物）とすることで、通常のシリコン酸化物膜に比べて、誘電率が著しく低下し、その結果、このナノ構造体をデバイスの層間絶縁層として使用することも可能となる。その結果、デバイスを高速駆動することが可能になる。

【0023】

また、前記シリコン酸化物領域が少なくともアルミニウム酸化物を含むシリコン酸化物からなり、シリコンが酸素以外のすべての元素の全量に対して、80 atomic %以上含有しているのが好ましい。

【0024】

本発明の第三の発明は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン酸化物領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を用意する工程、該アルミニウムシリコン混合膜から該アルミニウムを含む柱状構造体を除去する除去工程、該除去工程後に該アルミニウムシリコン混合膜を酸化する工程を有するシリコン構造体の製造方法である。

【0025】

本発明の第四の発明は、（a）アルミニウムとシリコンを用意する工程、（b）該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、（c）該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を有する

シリコンナノ構造体を形成する工程、及び (d) 該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化する工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法である。

【0026】

本発明の第五の発明は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を有するシリコンナノ構造体を形成する工程、(d) 該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化する工程、及び (e) 該細孔の孔径を広げる工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法である。

【0027】

本発明の第六の発明は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を有するシリコンナノ構造体を形成する工程、(e') 該シリコンナノ構造体の細孔の孔径を広げる工程及び (d) 該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化する工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法である。

【0028】

本発明を成すに至った経緯について説明すると、本発明者らは、アルミニウムを用いた微細構造体に関して研究を進めていたところ、たまたま下記のような知見に至った。

【0029】

即ち、スパッタリング法などの非平行状態で材料を形成する成膜方法により、

基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、シリコンを添加したところ所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムが形成される場合があることを見出したのである。そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

【0030】

そこで、上記のように、アルミニウムシリコン混合膜を形成する工程において、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いた理由は、このような非平衡状態で物質を形成する成膜法で作製されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数 nm レベル程度の径を持ったナノ構造体（アルミニウムの柱状構造）を形成し、自己組織的に分離するからである。

【0031】

また、シリコンの量をアルミニウムとシリコンの全量に対して、20～70 atomic % にしたアルミニウムシリコン膜を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムが柱状形状をしたナノ構造体を形成するからである。つまり、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して 20 atomic % 未満の場合は、アルミニウムを含む構造体の径あるいは大きさが 10 nm 以上となり、アルミニウムを含む柱状構造体を形成しない。一方、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して 70 atomic % を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状構造体を確認できない。

【0032】

また、アルミニウムシリコン混合膜において、りん酸や硫酸、塩酸を用いることで柱状構造をしたアルミニウムを含む柱状構造体のみを選択的に、エッチングすることができ、その結果細孔を有するシリコンナノ構造体を形成することができる。

【0033】

また、シリコンを酸化する事により、シリコンをシリコン酸化物に変化させることができる。

なお、形成された細孔は、シリコンあるいはシリコン酸化物を溶かす溶液に浸

すことで、細孔の孔径を拡大することができる。

【0034】

また、本発明にかかるシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であることが望ましい。非平衡状態で物質を形成する成膜法をスパッタリング法で行うことで、真空蒸着法に比べて、アルミニウムとシリコンの組成比を維持しやすい。

【0035】

また、本発明にかかるシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであることを特徴とする。

また、本発明にかかるシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、酸化する工程が熱酸化であることを特徴とする。

なお、本発明において、アルミニウムを含む柱状構造体を「アルミニウム柱状構造体」としても表わす。

【0036】

また、本発明に係るシリコン酸化物構造体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン酸化物領域を有するシリコン酸化物構造体であって、該細孔の平均孔径が0.5 nm以上50 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とする。上記平均孔径は、好ましくは0.5 nm以上10 nm以下である。

また、平均間隔は好ましくは15 nm以下である。

【0037】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、柱状形状の細孔とシリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域を有する膜状の構造体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が10 nm以下で、平均間隔が15 nm以下であり、かつ前記細孔が前記シリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域で隔てられていることを特徴とする。

【0038】

＜シリコン酸化物ナノ構造体の構成＞

図1は、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の一例を示す概略図であり、図1 (a) は、細孔の平均孔径が10 nm以下であり、かつ互いに隣接する該細孔の平均間隔が15 nm以下であり、該細孔がお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材のシリコン酸化物領域がシリコン酸化物を主成分とする材料からなるシリコン酸化物ナノ構造体の模式的平面図である。また、図1 (b) は、図1 (a) の破線A A' に沿ってシリコン酸化物ナノ構造体を切ったときの模式的断面図である。図1において、1は細孔（ナノホール）、2はシリコン酸化物領域、3は基板である。

【0039】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、細孔1とシリコン酸化物を主成分とする組成からなるシリコン酸化物領域2（壁材料）により構成されていることを特徴とする。また、前記細孔は、図1 (b) に示されているようにシリコン酸化物領域により、お互いに分離されており、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。

【0040】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体を構成している細孔の形状は、図1 (b) に示されているように柱状形状である。また、細孔の孔径（平均孔径を示す） $2r$ は10 nm以下であり、細孔の間隔（平均間隔を示す） $2R$ は15 nm以下である。好ましくは、細孔の径 $2r$ は1～9 nmであり、その間隔 $2R$ は3～10 nmである。また、長さ L は5 nm～数 μ m、好ましくは2 nm～1000 nmの範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際のSEM写真（約100 nm×70 nmの範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理して、導出される値である。

【0041】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体内の細孔は、図1 (b) に示されるように、細孔と基板を直接つなげることができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔をつなげなくてもよい。

【0042】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体を構成しているシリコン酸化物領域の組成は、シリコン酸化物 (SiO_x) を主成分とするが、アルミニウム酸化物 (AlO_x) などの酸化物の他、アルゴン (Ar)、窒素 (N) などの各種の元素を含有してもよい。シリコン酸化物領域におけるシリコン (Si) の含有量は酸素を除くすべての元素に対して 80 atomic % 以上、好ましくは 85 ~ 99 atomic % の範囲である。

【0043】

なお、アルミニウムの含有量は酸素を除くすべての元素に対して、0.01 ~ 20 atomic % の範囲であり、好ましくは 0.1 ~ 10 atomic % の範囲である。

【0044】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体を構成しているシリコン酸化物の構造は、非晶質シリコン酸化物であることが望ましいが、結晶化させて結晶質のシリコン酸化物を含んでいてもよい。

【0045】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体を構成している細孔部分の基板上面からみた形状は、図 1 (a) のように、ほぼ円形のものでもよいし、また楕円形など任意の形状が可能である。

【0046】


また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体を構成している細孔部分の基板断面からみた形状は、図 1 (b) のように長方形形状でもよいし、正方形や台形など任意の形状が可能である。

なお、細孔の柱状形状とは上記サイズを満足するものであれば、任意のアスペクト比 (長さ L / 孔径 $2r$) を有する形状を含むものである。なお、好ましくはアスペクト比 (長さ L / 孔径 $2r$) は 0.5 ~ 1000 の範囲である。

【0047】

<シリコン酸化物ナノ構造体の製造方法>

以下、本発明にかかるシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法について詳細に説



明する。

【0048】

図2は、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図2において、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、下記の(a)工程～(d)工程を有することを特徴とする。

【0049】

(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有する混合膜からなる。

【0050】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングして細孔を形成する。アルミニウムシリコン混合膜に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状構造体からアルミニウムがエッチングされて細孔を有するシリコンナノ構造体が形成される。

(d) 工程：次に、該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化してシリコン酸化物ナノ構造体を得る。

【0051】

図3は、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。図3において、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、下記の(a)工程～(e)工程を有することを特徴とする。

【0052】

(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体

を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有する混合膜からなる。

【0053】

(c) 工程: 次に、該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングして細孔を形成する。アルミニウムシリコン混合膜に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状構造体からアルミニウムがエッチングされて細孔を有するシリコンナノ構造体が形成される。

【0054】

(d) 工程: 次に、該細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化してシリコン酸化物ナノ構造体を得る。

(e) 工程: さらに、酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを行なって、形成された細孔の孔径を広げる。

【0055】

図4は、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。図4において、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、下記の (a) ～ (c), (e') および (d) 工程を有することを特徴とする。

【0056】

(a) 工程: まずアルミニウムとシリコンを用意する。

(b) 工程: 次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有する混合膜からなる。

【0057】

(c) 工程: 次に、該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングして細孔を形成する。アルミニウムシリコン混合膜に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状構造体

からアルミニウムがエッチングされて細孔を有するシリコンナノ構造体が形成される。

【0058】

(e') 工程：次に、酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングを行なって、形成されたシリコンナノ構造体の細孔の孔径を広げる。

(d) 工程：さらに、該孔径を広げた細孔を有するシリコンナノ構造体を酸化してシリコン酸化物ナノ構造体を得る。

【0059】

次に、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法を図面に基づいて説明する。

図5および図6は本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一例を示す説明図である。図5および図6の(a)～(e)の順に追って説明する。

以下の工程(a)～(e)は、図5および図6の(a)～(e)に対応する。

【0060】

(a) 工程：アルミニウムとシリコンを用意する工程

原料としてのシリコン及びアルミニウムを、例えば、図7に示すように、アルミニウムのターゲット12上にシリコンチップ13を配置する。

【0061】

(b) 工程：アルミニウムシリコン混合膜の形成

次に、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

基板22上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン混合膜23を形成する。アルミニウムシリコン混合膜23は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウム柱状構造体21と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域24から構成される。

【0062】

図7を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコン混合体を成膜する方法について説明する。なお、図7にお

いて、11が基板、12がアルミニウムのスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、アルミニウムとシリコンの割合を簡単に変化させることができる。

【0063】

図7に示したように、基板11上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン混合膜を形成する。

【0064】

原料としてのシリコン及びアルミニウムは、例えば、図7のようにアルミニウムのターゲット12上にシリコンチップ13を配することで達成される。シリコンチップは、図7では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1つであってもよい。但し、均一なアルミニウムを含む柱状構造体をシリコン領域内に均一に分散させるには、基板11に対象（例えば同心円上）に配置しておくのがよい。

【0065】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコン焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いてもよい。

【0066】

形成される膜中のシリコンの量は、アルミニウムとシリコンの全量に対して20～70 atomic %であり、好ましくは25～65 atomic %、さらに好ましくは30～60 atomic %である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン混合膜が得られる。

【0067】

本発明において、シリコンとアルミニウムの割合等を示す atomic %とは、例えば、シリコンとアルミニウムなどの単原子の原子の数の割合を示し、 atom %あるいは at %とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法でア

ルミニウムシリコン混合膜中のシリコンとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

【0068】

なお、上記割合においては、atomic % を単位として用いているが、wt % を単位として用いる場合は、例えばシリコンが 20 atomic % 以上 70 atomic % 以下の場合は、20.65 wt % 以上 70.84 wt % 以下となる (atomic % から wt % への換算は、Al の原子量を 26.982、Si の原子量を 28.086 として Al と Si の重量比を求め、(重量比) × (atomic %) の値から wt % に換算することができる。

【0069】

また、基板温度としては、200℃以下であり、好ましくは100℃以下、さらに好ましくは室温(25℃)あるいはそれ以下であるのがよい。

なお、このような方法でアルミニウムシリコン混合膜を形成すると、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムがシリコンマトリックス中に数 nm レベルのナノ構造体(柱状構造体)を形成し、アルミニウムとシリコンが自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は1~10 nm であり、間隔は3~15 nm である。

【0070】

アルミニウムシリコン混合膜のシリコンの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップの量を変えることで制御できる。

非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2~1 Pa 程度がよく、プラズマを形成するための出力は4インチターゲットの場合は150から1000 W 程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力及び出力であればよい。

【0071】

基板としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板、金属基板などの基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられる。なお、アルミニウ



ムシリコン混合膜の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段差を有するものなどが挙げられるが、アルミニウムシリコン混合膜に不都合がなければ、特に限定されるものではない。

【0072】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタリング法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

【0073】

また、成膜する方法としては、シリコンとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いてもよいし、シリコンとアルミニウムを数原子層ずつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

【0074】

上記の様に成膜されたアルミニウムシリコン混合膜23は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウム柱状構造体21と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域24を備える。

【0075】

アルミニウムを含有する柱状構造体部21の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状構造体部の成分構成比においてアルミニウムの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

【0076】

また、アルミニウム柱状構造体の周囲を取り囲んでいるシリコン領域24の組成は、シリコンを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、窒素、水素などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコン領域の成分構成比においてシリコンの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

【0077】

(c) 工程: 細孔形成工程

上記のアルミニウムシリコン混合膜中のアルミニウム領域（アルミニウムを含む柱状構造体領域）のみを選択的にエッチングを行う。このエッチング方法としては、アルミニウムのみを選択的に溶解する酸やアルカリを用いたウエットエッチングが好ましい。その結果、アルミニウムシリコン混合膜には、細孔を有するシリコン領域のみが残り、シリコンナノ構造体25が形成される。なお、シリコンナノ構造体25中の細孔は、間隔2Rが15nm以下、孔径2rが10nm以下であるが、好ましくは、細孔の孔径2rは1～9nmであり、その中心間距離2Rは3～10nmである。また、長さLは1nm～数 μ mの範囲である。なお、アルミニウム領域のみを選択的にエッチングとは、実質的にアルミニウム部分が除去されればよい。

【0078】

ウエットエッチングに用いる溶液は、例えば、アルミニウムを溶かしシリコンをほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッチングによる細孔形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもよい。またエッチング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製するシリコンナノ構造体に応じて、適宜設定することができる。

【0079】

(d) シリコンナノ構造体の酸化

工程(c)で作製されたシリコンナノ構造体の酸化方法としては、酸素雰囲気中で加熱する方法の他、水蒸気中あるいは空気中での加熱、陽極酸化、酸素プラズマにさらすなどの任意のシリコン酸化方法が適用可能である。シリコン領域のシリコンは酸化されてシリコン酸化物領域29となり、シリコン酸化物ナノ構造体28が得られる。

【0080】

また、本発明は、図6の工程(e')に示す様に、工程(c)で作製されたシ

リコンナノ構造体の細孔の拡大を行なったシリコンナノ構造体を、酸素雰囲気中で加熱し、シリコン酸化物ナノ構造体を得る方法でもよい。また、孔壁全てを酸化物にする必要がない場合には、酸化工程の時間を短くしてもよい。

【0081】

(e) および (e') 工程：細孔径の拡大工程：

細孔径の拡大工程は、図5に示す様に、工程(d)で作製されたシリコン酸化物ナノ構造体の細孔の拡大〔(e)工程〕を行う。または、図6に示す様に、工程(c)で作製されたシリコンナノ構造体の細孔の拡大〔(e')工程〕を行う。

【0082】

細孔径の拡大は、上記シリコンナノ構造体またはシリコン酸化物ナノ構造体に対してシリコンまたはシリコン酸化物を溶解する酸溶液（例えばフッ化水素を薄めた溶液など）、あるいはアルカリ溶液（水酸化ナトリウムなど）中に浸すポアワイド処理（孔径拡大処理）により、適宜、細孔径を広げることができる。

【0083】

この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いてもよい。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもよい。

また細孔孔径拡大（ポアワイド処理）条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。

【0084】

上記の様に、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、細孔の孔径の拡大をシリコンナノ構造体の作製後に行う方法、またはシリコン酸化物ナノ構造体を作製した後に、細孔の孔径の拡大処理を行う方法が含まれる。このときもシリコン酸化物を溶解する任意の酸やアルカリ溶液を使用することができる。

【0085】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0086】

実施例 1

本実施例は図 8 に示したような平均細孔間隔 $2R$ が 8 nm であり、平均細孔径 $2r$ が 5 nm であり、高さ L が 200 nm である細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成した例を示す。

【0087】

図 5 (b) に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 atomic\% 含んだアルミニウムシリコン混合膜を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のシリコンチップを 6 枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量: 50 sccm 、放電圧力: 0.7 Pa 、投入電力: 1 kW とした。また、基板温度は室温 (25°C) とした。

【0088】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを 6 枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成が約 37 atomic\% 近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定するものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

【0089】

なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察したところ、図 5 (b) のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。また、アルミニウム柱状構造体の孔径は 6 nm であり、その平均中心間隔は 8 nm であった。また、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はシリコン領域によりお互いに分離されていた。

【0090】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 atomic\%

c % 含んだアルミニウムシリコン混合膜をりん酸 5 w t % 中にて 4 時間浸し、アルミニウム柱状構造体部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンナノ構造体が作製された。

【0091】

次に、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、りん酸エッチングしたアルミニウムシリコン混合膜 (シリコンナノ構造体) を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコン領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 6 n m であり、その平均間隔は約 8 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 200 n m であり、それぞれの細孔部分はシリコン領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく基板と細孔の底部が直接つながっていた。

【0092】

なお、同様な方法でガラス基板上に作製されたシリコンナノ構造体をラマン分光法により測定した所、非晶質シリコンであることが確かめられた。

最後に、作製されたシリコンナノ構造体を酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を 50 s c c m 流しながら、800℃で2時間加熱した。この結果、シリコン酸化物ナノ構造体を作製された。

【0093】

また、広域電子エネルギー損失構造解析 (E E L S) により、シリコンナノ構造体を酸化した試料を測定した所、この試料は酸素とシリコンが結合しており、この試料が酸化シリコンであることが確認できた。

【0094】

なお、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、作製したシリコン酸化物ナノ構造体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコン酸化物に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 5 n m であり、その平均間隔は約 8 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 200 n m であり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

【0095】

この結果、図8に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

シリコン酸化物領域中のシリコンの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して約90 atomic %であった。

【0096】

実施例2

本実施例は、図9のように平均細孔間隔2Rが7 nmであり、平均細孔径2rが4 nmである細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成した例を示す。

【0097】

図6 (b) に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して45 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

【0098】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを8枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成が約45 atomic %近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

【0099】

また、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は図6 (b) のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は約3 nmであり、その平均間隔は

約 7 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はお互いに独立していた。

【0100】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 45 atomic % 含んだアルミニウムシリコン混合膜をりん酸 5 wt % 中にて 8 時間浸し、アルミニウム柱状構造体部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、細孔を有するシリコンナノ構造体が作製された。

【0101】

また、作製されたシリコンナノ構造体を FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 6 (c) のように、シリコン領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 3 nm であり、その平均間隔は約 7 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

【0102】

次に、細孔の孔径を拡大するために、25℃に保った水酸化ナトリウム 1 mol / l 中に 30 分間浸し、孔径の拡大を行った。

【0103】

なお、孔径を拡大処理を行ったシリコンナノ構造体を FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状は図 6 (e') のように、シリコン領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。また、そのとき観察した細孔部の孔径は 5 nm、その平均間隔は 7 nm、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコン領域により隔たれており、お互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。なお、X 線回折法で作製した試料を測定した所、シリコンの結晶のピークは確認できず、シリコンは非晶質であった。

【0104】

最後に、作製されたシリコンナノ構造体を酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を 50 sccm 流しながら、800℃で 2 時間加熱した。この結

果、シリコン酸化物ナノ構造体が作製された。なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコン酸化物ナノ構造体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコン酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は4 nmであり、その平均間隔は約7 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。

【0105】

この結果、図9に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

シリコン酸化物領域中のシリコンの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約90 atomic %であった。

【0106】

実施例3

本実施例は図10のように平均細孔間隔 $2R$ が8 nmであり、平均細孔径 $2r$ が5 nm、高さ L が10 nmである細孔を有したシリコン酸化物ナノ構造体を形成した例を示す。

【0107】

図5(b)に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約10 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を6枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

【0108】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成が約37 atomic %近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定するものではなく、シリコンターゲ

ット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

【0109】

なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図5（b）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。このとき、アルミニウムナノ構造体部分の孔径 $2r$ は 6 nm 、その平均中心間隔 $2R$ は 8 nm 、高さ L は 10 nm であり、また、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はお互いに独立していた。

【0110】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 atomic \% 含んだアルミニウムシリコン混合膜をりん酸 5 wt \% 中にて4時間浸し、アルミニウム柱状構造体部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンナノ構造体が作製された。

【0111】

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、りん酸エッチングしたアルミニウムシリコン混合膜（シリコンナノ構造体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図5（c）のように、シリコンに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 6 nm であり、その平均間隔は約 8 nm であった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは 10 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコン領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。なお、X線回折法で作製した試料を測定した所、シリコンは非晶質であった。

【0112】

次に、作製されたシリコンナノ構造体を酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を 50 sccm 流しながら、 800°C で2時間加熱した。この結果、シリコンが酸化され、シリコン酸化物ナノ構造体を作製された。なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコン酸化物ナノ構造体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコン酸化物領域に囲まれた

細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は5 nmであり、その平均間隔は約7 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは10 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物により隔たれておりお互いに独立していた。

【0113】

最後に、作製されたシリコン酸化物ナノ構造体中の細孔の孔径を拡大するために、25℃に保ったBHF (Buffered HF) 溶液 (HF:HN₄F = 1:5) を純水で100倍に薄めた溶液を用いて、その溶液中にシリコン酸化物ナノ構造体を10分間浸し、孔径の拡大を行った。なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、作製したシリコン酸化物ナノ構造体を観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状はシリコン酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は6 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは10 nmであった。

【0114】

この結果、図10に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体を作製された。

シリコン酸化物領域中のシリコンの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約90 atomic %であった。

【0115】

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムに対してシリコンを20 atomic %以上70 atomic %以下混合したアルミニウムシリコン混合膜を形成し、アルミニウムシリコン混合膜中のアルミニウムを含む柱状構造体部分のみを選択的にエッチングし、さらにそれを酸化することにより、平均間隔が15 nm以下、平均孔径が10 nm以下のシリコン酸化物により互いに分離された細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成できる。

【0116】

また、アルミニウムとシリコンの全量に対するシリコン含有量を調整することで、細孔の大きさ、間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直



な細孔を大面積に配置したシリコン酸化物ナノ構造体を作製することが可能になる。

【0117】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、孔径の拡大処理を行うことで、細孔の大きさ、つまり細孔と細孔を隔てている壁の厚さを制御することが可能である。

【0118】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、細孔下部に絶縁体などの膜が形成されないため、基板と細孔が直接つながることが可能である。

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の細孔に、伝導性材料を充填することで、量子効果を利用した単電子メモリ、単電子トランジスタなどとして応用することができる。また、磁性体を充填することで高密度記録媒体としても使用できる。

【0119】

また、本発明は、シリコン酸化物中の細孔をさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。例えば、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能であるが、さらなる新規なナノ構造体の母材、鋳型などとして用いることもできる。また、フィルターやデバイスの層間絶縁層としても使用できる。

【0120】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、平均孔径が10 nm以下であり、平均間隔が15 nm以下であり、柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直である細孔が、シリコン酸化物領域で隔てられているシリコン酸化物ナノ構造体を提供することができる。

また、本発明は、上記のシリコン酸化物ナノ構造体を容易に製造することができる製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の一例を示す概略図である。

【図 2】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図 3】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【図 4】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【図 5】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一例を示す説明図である。

【図 6】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の他の例を示す説明図である。

【図 7】

本発明におけるアルミニウムシリコン混合膜の成膜方法の一例を示す概略図である。

【図 8】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の一例を示す概略図である。

【図 9】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の他の例を示す概略図である。

【図 1 0】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の他の例を示す概略図である。

【図 1 1】

細孔間隔が 1 0 n m 以下の陽極酸化アルミナの一例を示す断面図である。

【図 1 2】

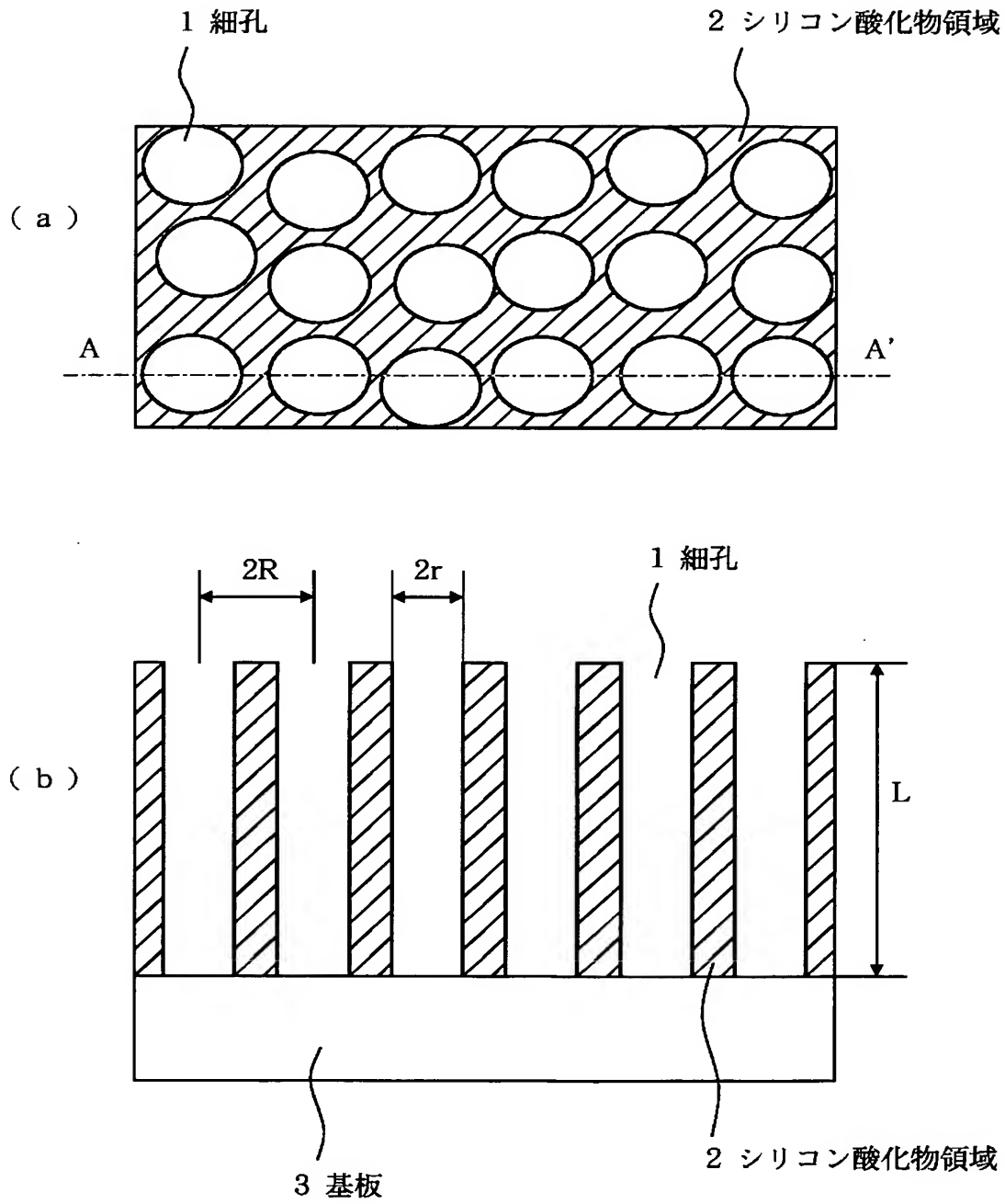
シリコンを陽極化成した多孔質シリコンの一例を示す図である。

【符号の説明】

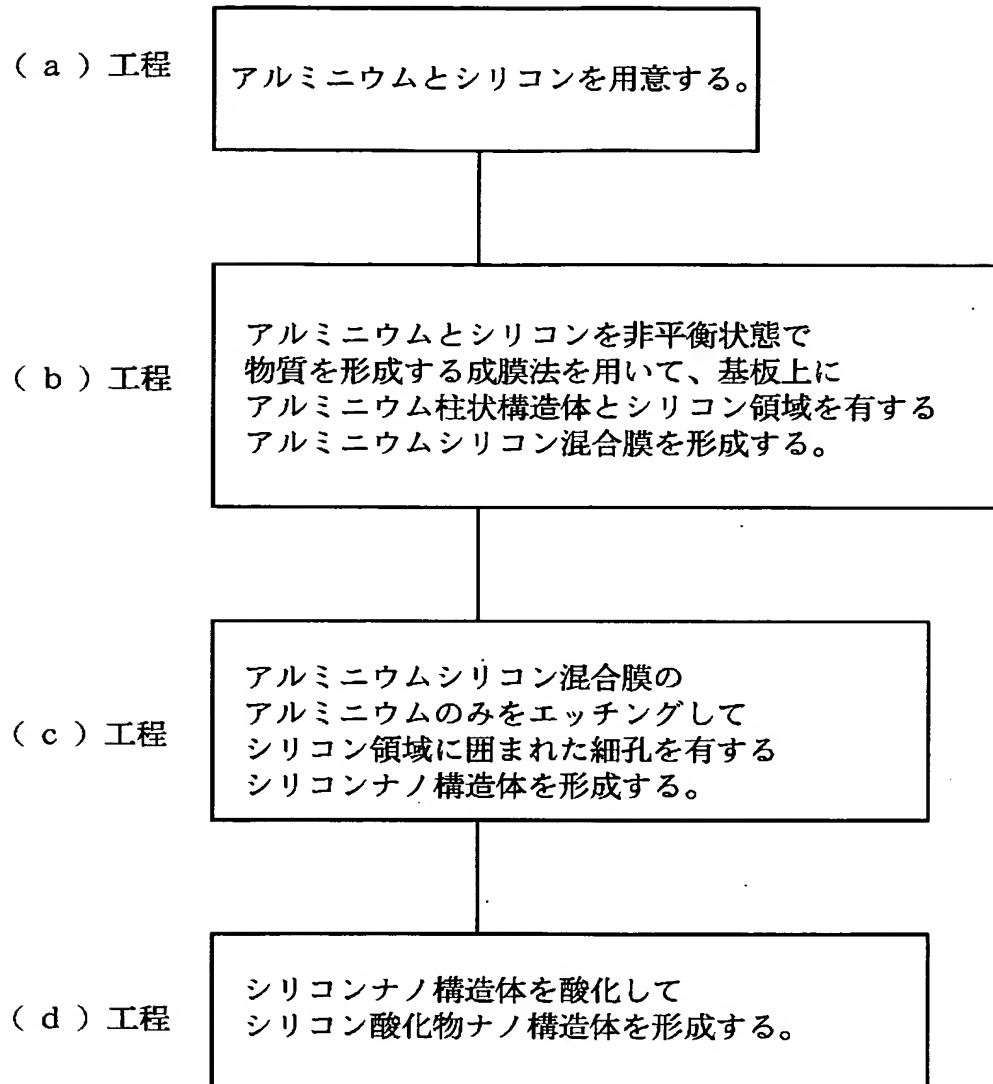
- 1、26、32、42、72 細孔
- 2、29、33、43、73 シリコン酸化物領域
- 3、22、31、41、71 基板
- 11 基板
- 12 スパッタリングターゲット
- 13 シリコンチップ
- 14 Ar プラズマ
- 21 アルミニウム柱状構造体
- 23 アルミニウムシリコン混合膜
- 24 シリコン領域
- 25 シリコンナノ構造体
- 27 拡大した細孔
- 28 シリコン酸化物ナノ構造体
- 51 独立した細孔
- 52 独立していない細孔
- 53 陽極酸化アルミナ
- 54 基板
- 55 バリア層
- 61 細孔
- 62 シリコン

【書類名】 図面

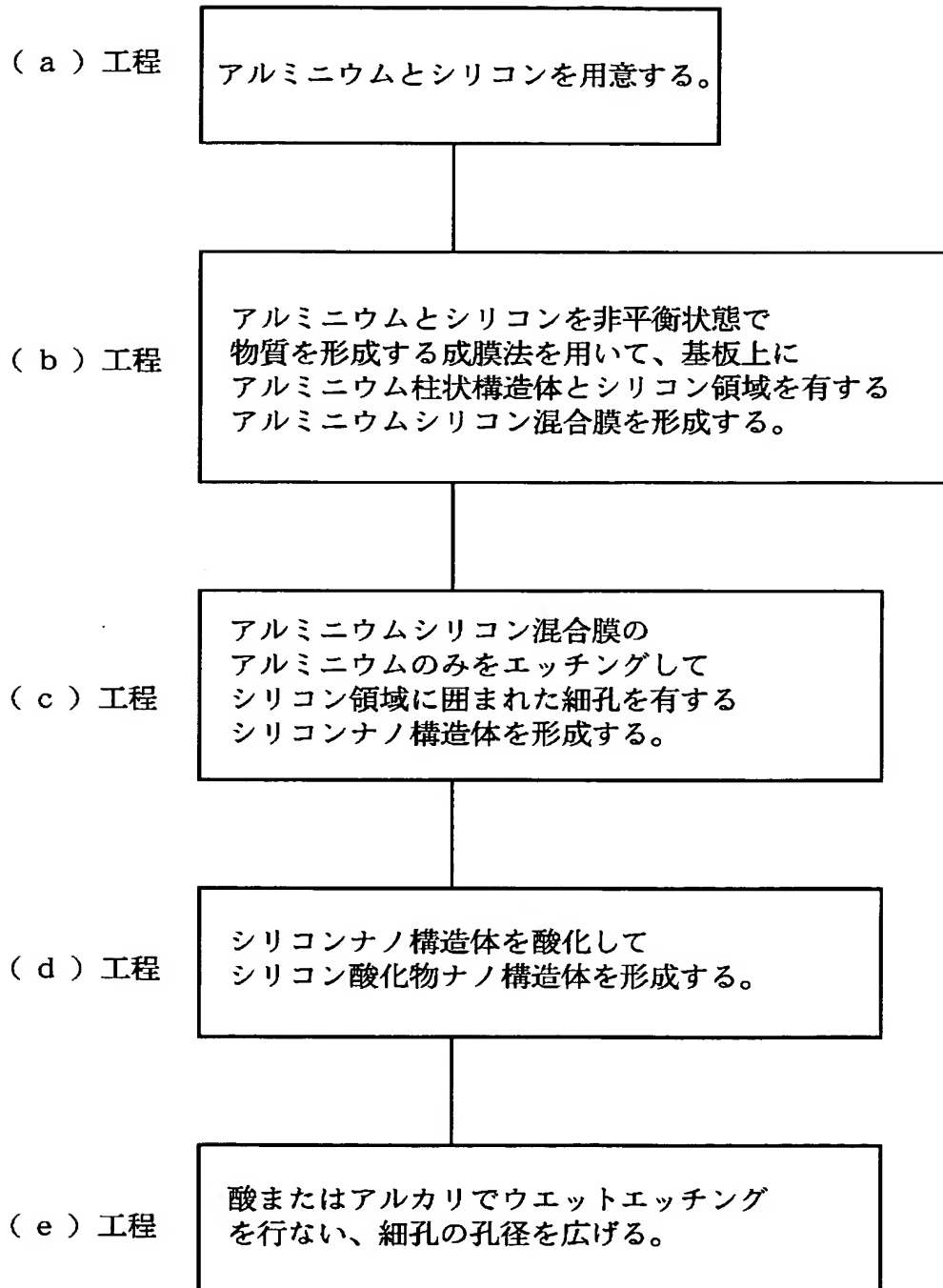
【図 1】



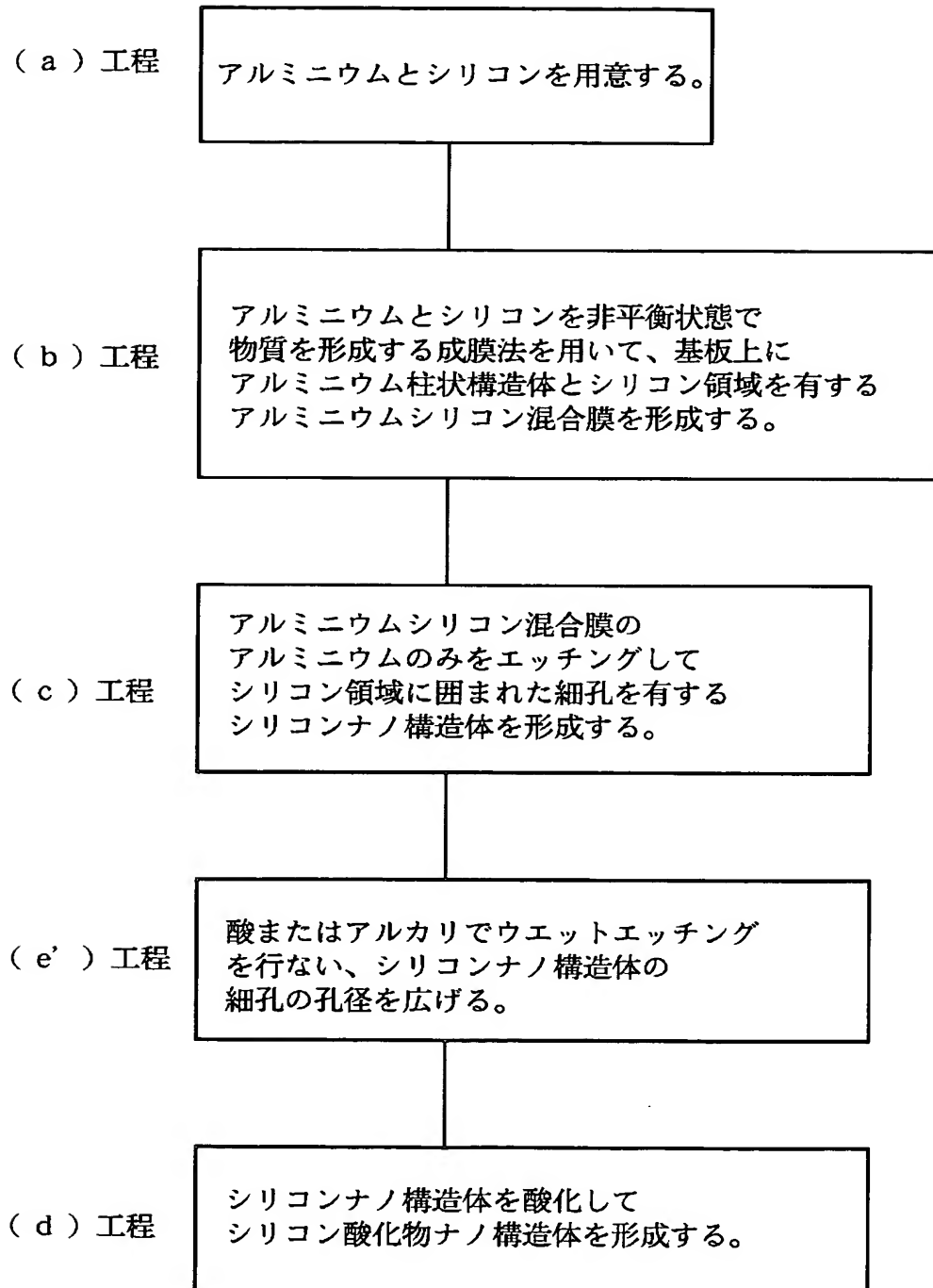
【図 2】



【図 3】



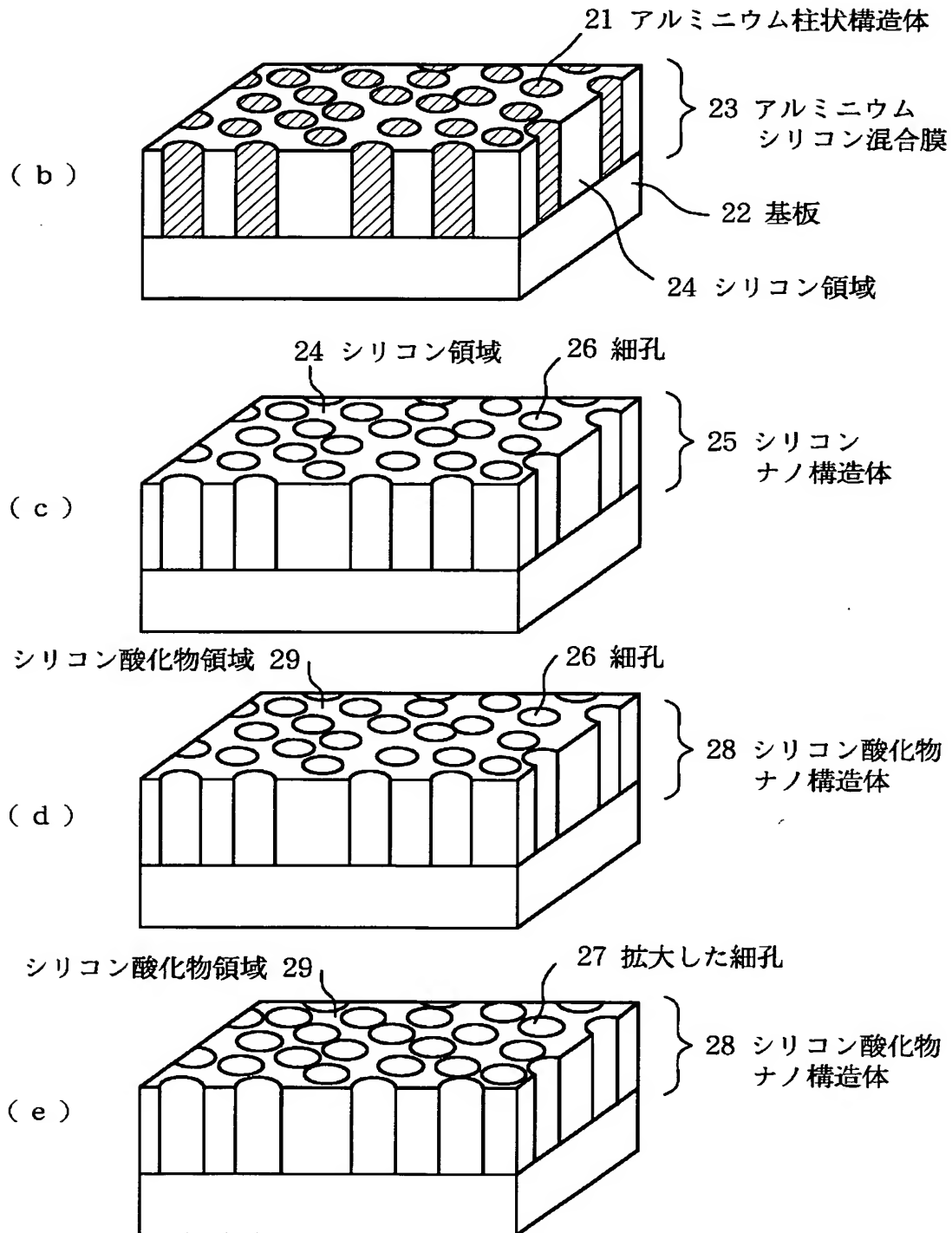
【図 4】



【図 5】

(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程

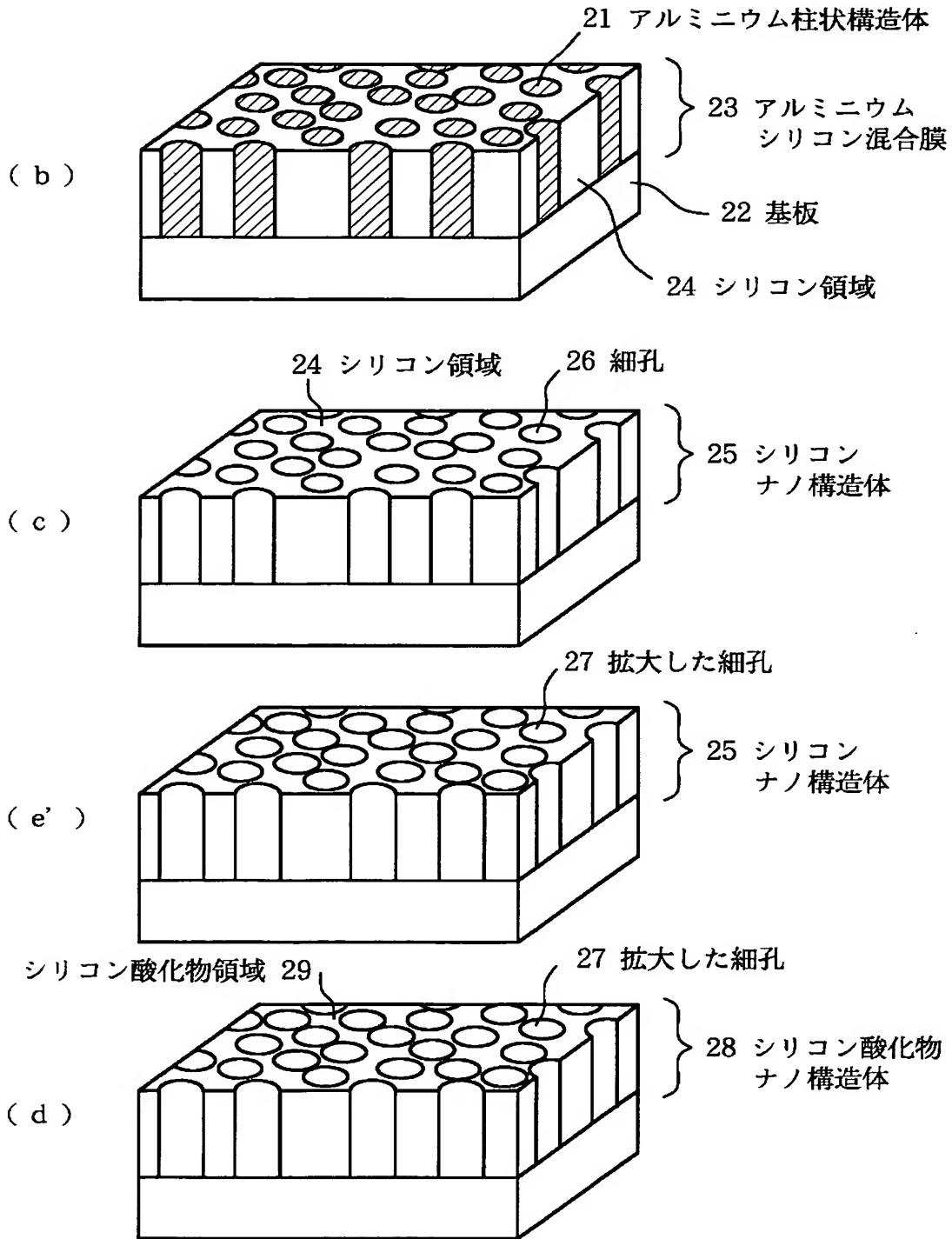
アルミニウムのターゲット上にシリコンチップを配置する。



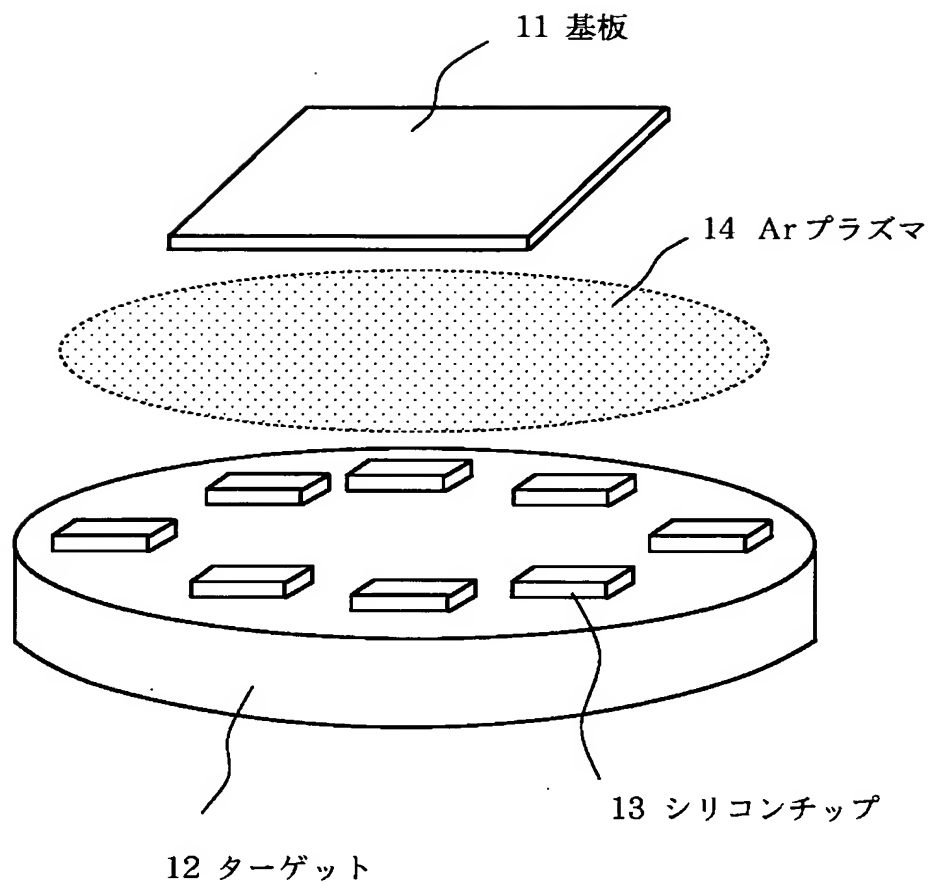
【図 6】

(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程

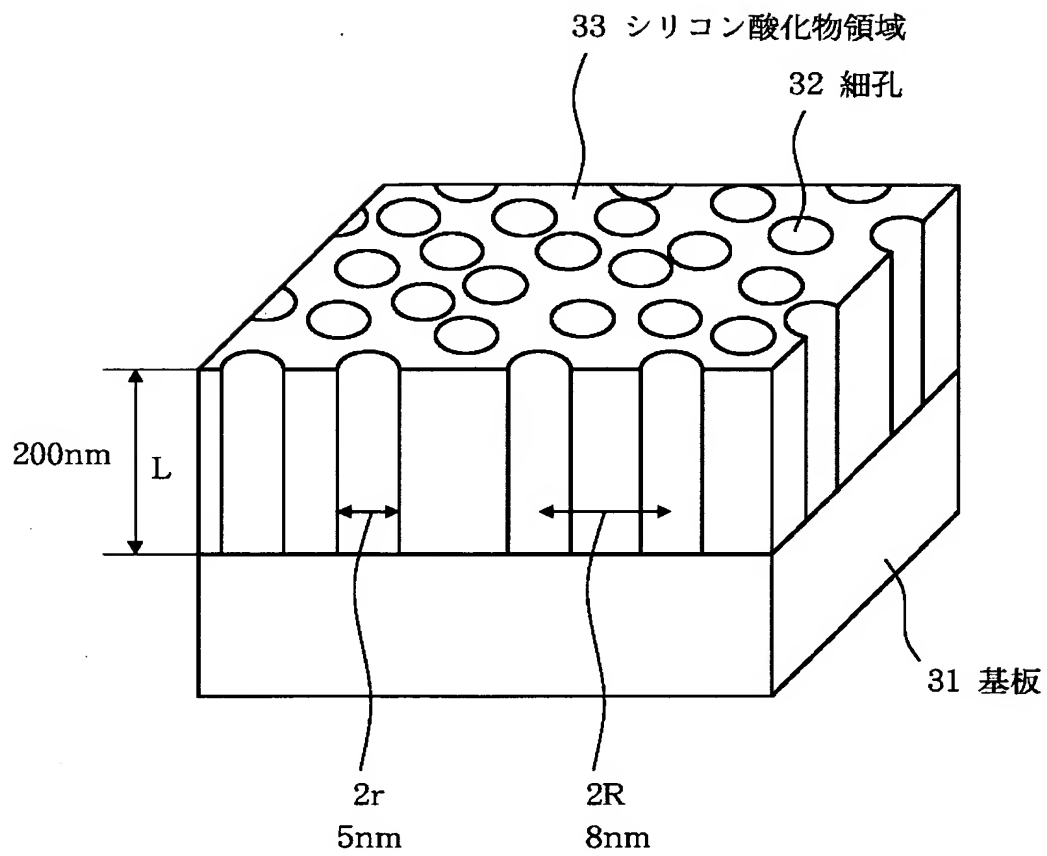
アルミニウムのターゲット上にシリコンチップを配置する。



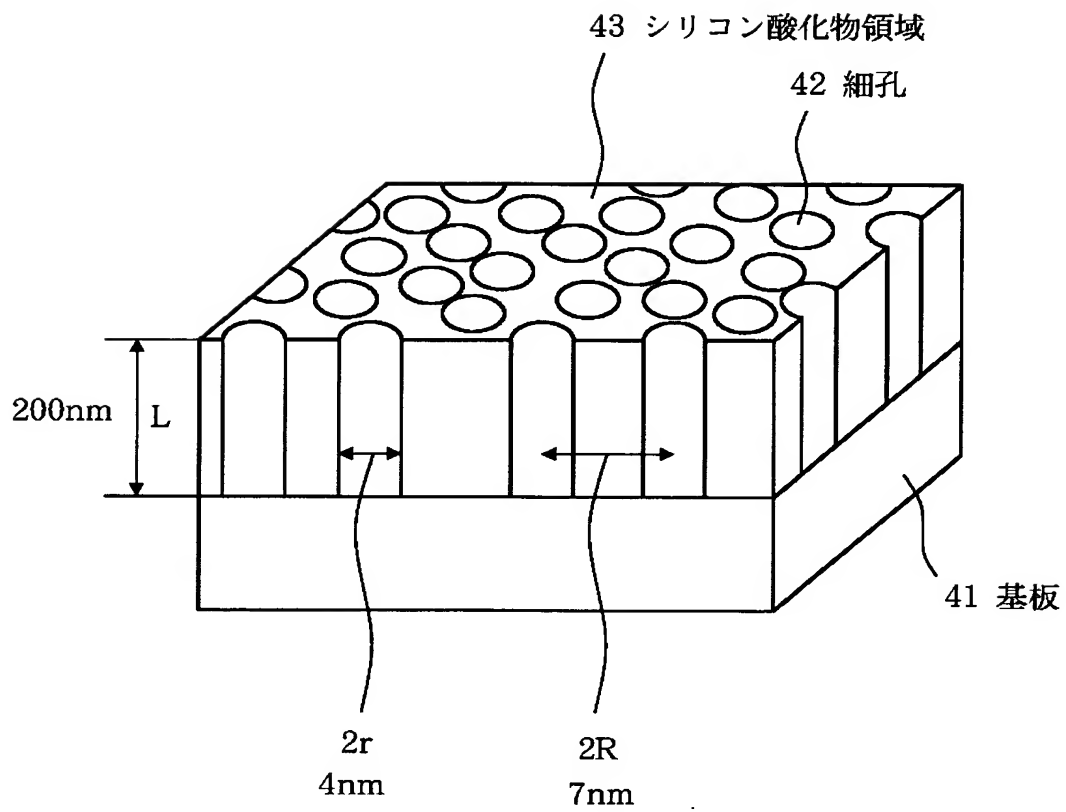
【図 7】



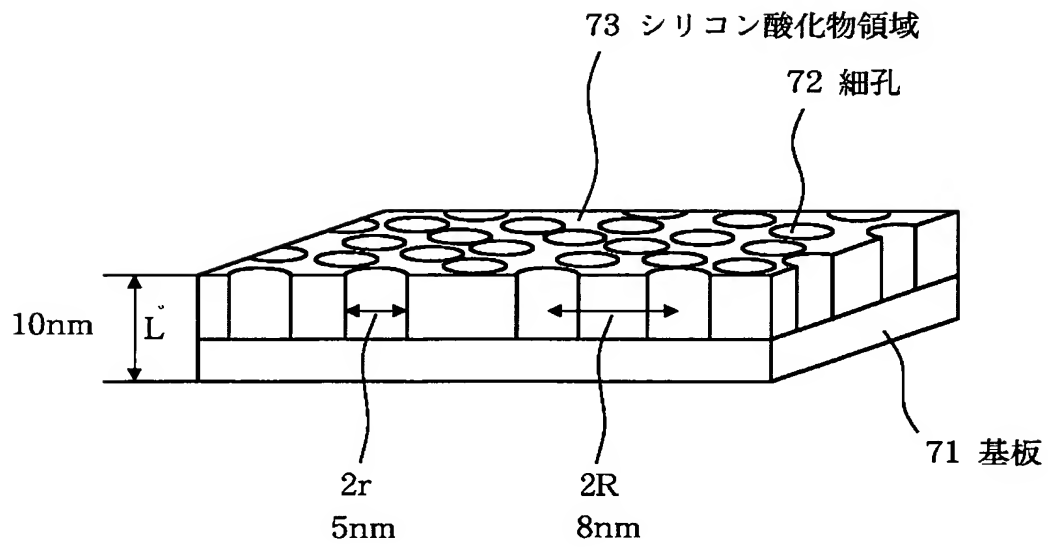
【図 8】



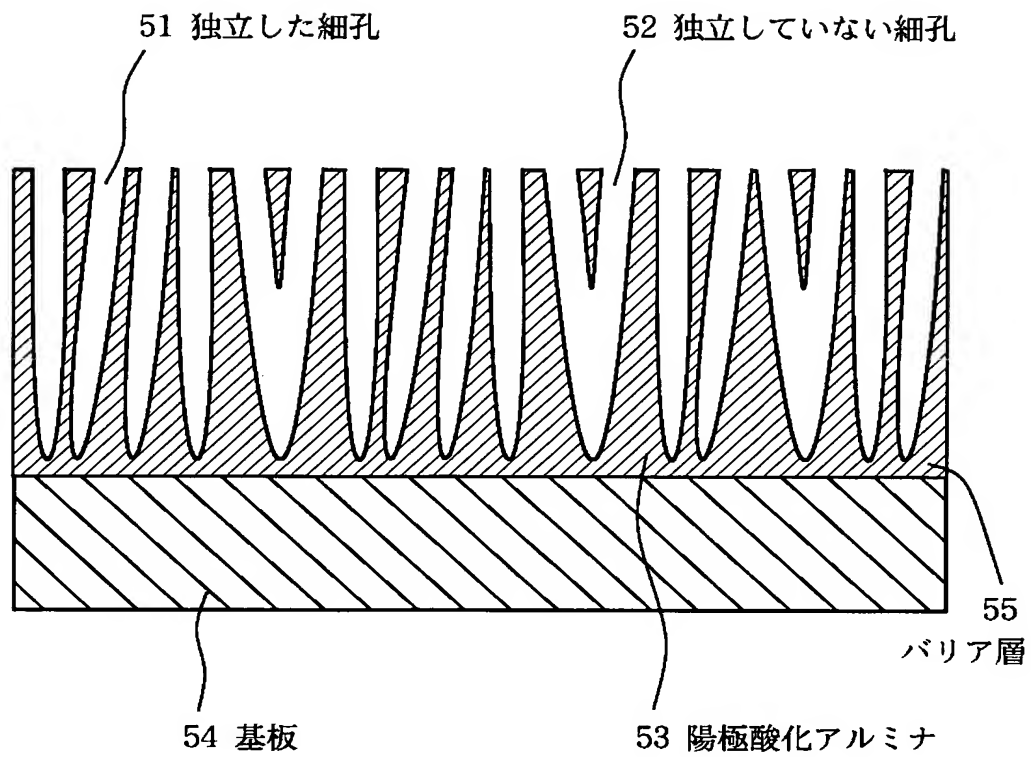
【図 9】



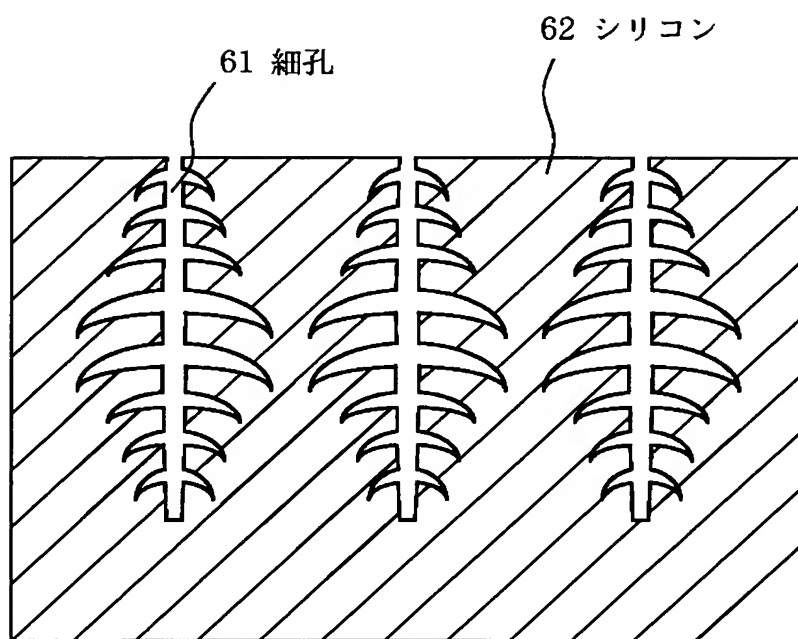
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として、利用可能な細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を提供する。

【解決手段】 柱状形状の細孔 1 とシリコンを主成分とするシリコン酸化物領域 2 を有する膜状の構造体であって、前記細孔 1 が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 10 nm 以下で、平均間隔が 15 nm 以下で、かつ前記細孔が前記シリコン酸化物領域 2 で隔てられているシリコン酸化物ナノ構造体。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 0 7 3 1 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社